

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256925

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.⁵

C 23 C 2/28

2/06

// C 23 C 30/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平5-46989

(22)出願日

平成5年(1993)3月8日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 中山 元宏

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72)発明者 糸見 誠

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(74)代理人 弁理士 大関 和夫

(54)【発明の名称】 プレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】 本発明は、プレス成形性および耐食性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【構成】 Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。該鋼板において、更にMg : 0.01~1.0%、Ca : 0.03~0.5%、Ce : 0.003~0.5%のいずれかをめっき層中に含有するプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。Mg、Ca、Ceは酸化物を形成し、めっき層中のAl濃度勾配を是正し、めっき層の γ 相、 δ 相の成長を抑制するのでプレス成形性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.03~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%、Mg : 0.01~1.0%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%、Ca : 0.003~0.5%と、B : 0.01~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%、Ce : 0.003~0.5%と、B : 0.01~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】 請求項1~4記載の亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層の上にFe : 60%以上、残部Znからなる合金めっき層を生成せしめたことを特徴とする2層めっき層からなるプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、一般に溶融亜鉛めっき鋼板をめっき直後に、熱処理を行って素地鋼板の鉄をめっき層中に拡散させているので、Fe-Zn相互拡散により、めっき層の組成はFe 8.5~14%を含む2、3種の金属間化合物の層状組織となる。しかし、これらの金属間化合物は、塑性変形態が低く、特に地鉄界面に生成し易い Γ 相は脆いので、プレス成形時に生じるめっき剥離（パウダリング現象）の原因となり、めっき鋼板の表面性状の劣化やプレス作業性低下の要因となっている。

【0003】かかる欠点の解決策として、従来からめっき層中に特定量のAlを含有せしめることにより、Fe-Znの相互拡散を抑制し、 Γ 相の成長を抑制する方法がとられている（特公平3-55544号公報）。ま

た、連続合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造時に、鋼板の機械的性質の改善と表面清浄化のために連続焼純を施すが、焼純雰囲気はH₂数%と残部N₂ガスからなっており、焼純後の鋼板表面には鉄系酸化物（厚み30~100Å）が生成している。該酸化物は、厚目付（目付量40g/m²以上）後の加熱合金化処理により、鋼板の結晶粒界付近で過合金化されて主として Γ 相が厚く生成し、耐パウダリング性が低下する。

【0004】従って、めっき浴中に酸化物還元金属（Ba、Ce、Ca、Ga、Li、Mn、Mg、Ti、Zr）を適正量添加して該酸化物を除去し、結晶粒界からの鉄拡散を相対的に減少させることで、合金化が均一に進行し易くなり、過合金化が抑制でき、 Γ 相の生成も減少して耐パウダリング性を向上させることができる（特開平4-2759号公報）。

【0005】しかしながら、上記技術は、亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき層の結晶構造を地鉄界面からめっき層表面まで厚み方向に細かく制御する方法を開示したものではないので、プレス成形時の摺動性と耐めっき剥離性に優れた鋼板は得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような欠点を有利に解決するためになされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の要旨とするところは下記のとおりである。

(1) Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%、Mg : 0.01~1.0%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(3) Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%、Ca : 0.003~0.5%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(4) Fe : 7~16%、Al : 0.04~1.0%、Ce : 0.003~0.5%と、B : 0.001~0.1%、La : 0.003~0.5%の1種又は2種とを含み、残部Zn及び不可避的不純物からなるめっき層を生成せしめたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(5) 前項1～4記載の亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層の上にFe:60%以上、残部Znからなる合金めっき層を生成せしめたことを特徴とする2層めっき層からなるプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0010】本発明者らは、プレス成形性を改善するために、めっき層組成、めっき層の結晶構造、プレス成形性に関して種々の研究を行い本発明に到達したものである。すなわち、本発明は、溶融亜鉛めっき浴中に所定の元素を適正量添加し、めっきを施し、その後、合金化処理を行うことでめっき層中に厚み方向に固溶A1を十分に確保し、プレス成形に不利な合金相である Γ 相や δ_1 相を抑制し、かつプレス成形に有利な合金相である δ 相の成長を促進する効果及びめっき層の結晶粒細粒化効果を活用してなされたものである。なお、A1の酸化防止及びめっき層中の固溶A1を確保するためMg、Ca、Ceを添加する場合には、めっき層中でA1、O、や大気中から拡散した酸素と反応して、めっき層中の粒界にMg、Ca、Ceの酸化物を形成し、更に腐食時にめっき表面にZn(OH)₂を主体とする安定な保護錆層を形成するため、プレス成形性とともに耐食性が向上することを確認した。

【0011】まず最初に合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特にめっき層のプレス成形挙動について説明する。成形条件を検討した結果、成形時のめっき剥離挙動は、成形加工条件、目付量、めっき層組成、めっき層結晶構造に大きく左右されることを確認した。更に、耐食性の要求の高い部位に適用するために、目付量が100g/m²と極めて厚い場合も含めて、後述のようにめっき層の組成を特定することにより、めっき層結晶構造を厳密に制御することが可能となり、良好なプレス成形性が得られることを確認した。

【0012】めっき層の相構造に関しては、一般的な合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、地鉄界面から順に Γ 相、 δ_1 相、 δ 相が成長する。したがって地鉄界面では Γ 相が、めっき表層では δ 相が生成し易い。これらの各相は必ずしも均一層状ではなく、凹凸のある微細な結晶からなるものである。特に、 Γ 相や δ 相は通常は δ_1 相より薄く生成し、1～2μm以下のことが普通である。このため Γ 相、 δ 相は必ずしも均一層状ではなく、島状または網目状に生成し、不連続な形態で生成することもある。

【0013】このようなめっき層の構造は、めっき層中のA1により制御できることが知られている。即ち、めっき反応の初期段階において、A1はA1濃度の高いA1～Fe～Zn系の合金層を形成し、これがFe～Zn系の2元合金層の生成反応の潜伏期を伸ばすので、合金化処理の昇温過程で δ 相の成長を抑制するとともに、合金化完了後に δ_1 相や Γ 相中の固溶A1が高い場合は、 δ_1 相の熱的安定性が向上し、めっき層中のFeやZn

の拡散が抑制されるので、過合金化反応による Γ 相の成長を抑制する効果がある。

【0014】しかしながら、A1はFe、Znよりも酸化物を形成し易く、めっき表層において選択的に酸化されて酸化物を形成し、めっき表層の固溶A1が低下する。このためめっき層に、表層側が低A1、地鉄界面側が比較的A1が高い、A1の濃度勾配が生じているので、合金化処理中の熱拡散によって、A1がめっき層表面側へ拡散し、地鉄界面側のA1濃度が低下するため、Znはめっき層中を地鉄界面側へ拡散し易くなり、またFeは地鉄からめっき層表面への拡散が容易となるので、 Γ 相の成長が促進される。本発明者らは、Mg、Ca、CeがA1より酸化物を形成し易く、上記のめっき層中のA1濃度勾配を防止し、地鉄界面において固溶A1による Γ 相成長抑制効果を確実に発揮しうることを確認した。

【0015】一方、Mg、Ca、Ceはめっき浴に侵入した鋼板表面の酸化物と反応し、これを還元するため、地鉄表面のFe拡散サイトを増やすし、又Mg、Ca、Ceは地鉄界面で酸化物となるため、これがFe-Zn合金結晶の核となって結晶析出を促進する効果がある。このように、Mg、Ca、CeはFe拡散サイトの増大と合金結晶の析出核を増大させる効果があるため、初期に生成する合金層を均一かつ緻密にするという有利な点がある。初期に生成する合金結晶を微細化することで、その後の合金化処理においても均一微細な δ 、結晶の成長が促進されるため、成形性に有利な合金層を得ることができる。

【0016】このような生成相厚を定量化するには種々の方法があるが、ここでは比較的簡便な次に述べる方法を採用して各相の厚さを測定した。 δ 相の場合は定電流電解剥離法（電解面積1cm²）により電解剥離し、 δ 相の電解電位に到達するまでの電解クーロン量から測定した。なお、 δ 相の厚さの決定は、 δ 相の比重を7.23として、 δ 相の単位面積当たりの皮膜量(g/m²)を比重で割ることで平均厚さを算出した。一方、 Γ 相厚は断面研磨（厚さ方向に30度傾斜させて研磨し、めっき厚を2倍に拡大して測定した）後、0.05%ナイタールで適当な時間エッティングしてから、倍率1000倍の光学顕微鏡写真を撮影し、地鉄界面に黒く帯状に観察される層の平均厚さを拡大鏡または画像解析装置により測定した。

【0017】次に成形性に優れためっき層の相構造に関して述べる。実際のプレス成形では、単純な圧縮変形や引張り変形を受けることは少なく、高面圧での摩擦摺動部、曲げ、曲げ戻しの反復成形部、張り出し成形部、縮みフランジ成形部など加工様式が種々異なる上に、加工歪量も異なる。またこれらの複合した複雑な変形加工を受ける部位もある。したがって、これらのいずれの加工様式においても、プレス成形時に問題のないめっき鋼板

が要求される。

【0018】上述の観点から、めっき層の相構造と成形挙動に関して、詳細に調査解析した結果、摺動性に関してはダイスと接触するめっき層の表層の構造が支配的であることから、 40 g/m^2 以上の厚めっきの場合には、めっき層表面に生成する δ 相を 2.2 g/m^2 （平均厚さ $0.3\mu\text{m}$ ）以下にすることが良好な摺動性を得るために好ましいことを確認した。

【0019】更に、めっき層の剥離挙動は地鉄界面に生成する Γ 相の厚さの影響を受け易く、良好な耐剥離性を得るには、 Γ 相厚を $0.8\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましいことを確認した。但し、目付量が薄い場合には、上記の厚さ範囲を広げることが可能である。また、加工条件がより厳しくなるほどめっき層は剥離し易くなるので、A1、Mg、Ca、Ceの含有量を多くするのが好ましい。

【0020】一方、B及びLaは、めっき層中で酸化物を形成し、合金化処理時に δ_1 相の生成核となり、 δ_1 相の結晶構造を微細、緻密化し、結晶粒界面積を広げ、プレス成形時の応力を粒界に分散せしめ、プレス成形性を改善する。このように、めっき層の組成を特定することによって、 δ 相厚と Γ 相厚が制御され、 δ_1 相の生成も促進され、本発明の目的とするプレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られることを見出した。

【0021】次に本発明について詳細に述べる。めっき層組成は、一定試料面積を採取し裏面をテープシール後、5%塩酸でめっき層を溶解し、この溶液を原子吸光法又はアルゴンプラズマ分析法により分析して求めた。めっき層組成の制御については、めっき浴中の有効浴A1濃度により行えばよく、有効浴A1濃度は、ドロスのない清浄なめっき浴を分析し、浴中の全A1濃度から全Fe濃度を差し引いた量として求めることができる。

【0022】Fe 7%未満ではめっき層表面の δ 相が成長し易く、 δ 相厚をプレス成形上好ましい厚さに抑制することは困難である。極めて少い場合には、 δ 相の上層に極めて軟かい γ 相も残存する。Feが16%を超えると Γ 相厚が $1.0\mu\text{m}$ を超え易くなるので好ましくない。めっき層中A1 : 0.04%未満では、めっき層表面の δ 相が成長し易く、逆に δ 相の成長を抑制するため高温で合金化処理すると地鉄界面の Γ 相厚が $1.0\mu\text{m}$ を超えるので好ましくない。A1が1.0%を超えると、めっき層の表面まで合金化を完了させるまで熱処理すると Γ 相厚が $1.0\mu\text{m}$ を超えるので好ましくない。

【0023】BとLaは、第1～第5の発明において1種又は2種選択的に添加される元素であり、めっき層で酸化物を生成し、合金化処理において合金結晶（ δ_1 相）生成時に生成核となって、 δ_1 相の結晶構造を微細、緻密化し、プレス成形性を改善する。B : 0.00

$1\sim0.1\%$ 、La : 0.003~0.5%の1種又は2種を含有する場合に、前述の改善効果が認められる。下限値より含有量が少ない場合には、該酸化物が過度に微細になり生成核となり得ない。上限値を超えて含有する場合には、めっき浴中の含有量も多いためめっき浴表面に酸化物がドロスを形成し、めっき鋼板の表面に付着し易く、光沢が低下するのでめっき鋼板の商品価値を低下せしめるため好ましくない。

- 【0024】次に、Mg、Ca、Ceは、それぞれ第10、第3、第4の発明において必須元素として添加される元素であり、前述のように地鉄界面での固溶A1による Γ 相成長抑制効果、めっき層表面での固溶A1による δ 相成長抑制効果を助長し、プレス成形性を改善する。また、前述のようにめっき浴内での初期反応において鋼板表面の酸化物を還元してFe拡散サイトを増加させ、同時に自ら酸化物となって、Fe-Zn合金結晶の生成核となる効果を有するため、均一緻密な合金化反応を進行させる。この結果、合金結晶を微細化する効果を有し、成形面で有効なめっき構造となる。
- 【0025】このような効果を発揮するには、Mg、Ca、Ceは、めっき層中にそれぞれ0.01~1.0%、0.003~0.5%、0.003~0.5%の含有が必要である。下限値未満では前述のA1濃度勾配の防止が不十分であるので、 Γ 相の成長が避けられない。上限値超では Γ 相の成長が抑制されるが、合金化反応が著しく遅くなるので合金化処理に長時間を要することとなり、生産性が著しく低下することから、コストが上昇してしまい好ましくない。
- 【0026】また、Mg、Ca、Ceは、腐食の初期段階においてめっき層の結晶粒界にMg、Ca、Ceの酸化物を形成し、めっき層の腐食を抑制する。またさらに腐食が進行すると、めっき層表面にZn(OH)₂からなる絶縁皮膜を腐食生成し、酸素還元反応を抑制すると同時に、腐食の進行を抑制する効果を有する安定な保護皮膜となるため、その後の腐食速度が小さくなる。従って、第2、第3、第4の発明は、プレス成形性のみならず、耐食性にも優れている。
- 【0027】第5の発明におけるFe : 60%以上を含み、残部Znからなる合金めっき層を生成せしめた2層めっき層は、亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき層表面に硬い合金めっき層を付与することにより、プレス成形時のかじりを防止して潤滑性を改善するものであり、第1～第4の発明の亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき層自体のプレス成形性の向上効果と相乗して、プレス成形性を大幅に改善することができる。
- 【0028】上記の硬い合金めっき層としては、上記のFe : 60%以上を含み、残部Znからなる合金めっき層以外に、Fe - 0.1~5%Pからなる合金めっき層、Fe - 0.001~0.1%Bからなる合金めっき層も可能であり、いづれも電気めっき法により得られ

る。該合金めっき層の目付量としては、 $1 \sim 6 \text{ g/m}^2$ が好ましい。 1 g/m^2 未満では、薄すぎて実質的な潤滑性改善効果がなく、 6 g/m^2 超では、潤滑性改善効果は飽和するが、製造コストが飛躍的に増大するので好ましくない。

【0029】その他、製造工程において、鋼板、めっき設備及び使用する地金原料から混入する不可避的不純物 (C、Si、Mn、P、S、Cu、Ni、Cr、Mo、Nb、V、Ti、Zr、Sn、Co、Pb、Cd、Sb、Tl、Ag、Li、Na、Ka、W、Au、Bi、As、Te、Se、O、N、Be、Ta、Sr、Ba、Raなど) がめっき層中に微量含有しても本発明を有効に適用できる。

【0030】上記以外に潤滑性を改善する方法として、P、Mn等の酸化膜をめっき層表面に化学処理的に生成する方法があるが、このような技術を本発明に適用し、合金化溶融亜鉛めっき層の表面に該酸化物を生成せしめためっき鋼板においても、本発明の特徴を有效地に發揮し、かつ相乗効果も活用できる。さらには、クロメート皮膜や磷酸塩皮膜を化成処理によって合金化溶融亜鉛めっき層表面に生成せしめた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、プレス潤滑性だけでなく、耐食性、塗装密着性なども併せて改善できる。

【0031】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに表1に挙げる。めっき用素材としては、CC-極低炭素-Nb-Ti鋼(板厚0.8mm×板幅1500mm)のコイ

ル)を使用し、無酸化炉型の連続溶融亜鉛めっきラインにおいてめっき直後に合金化処理により連続的に加熱合金化処理した。

【0032】通板速度は $70 \sim 100 \text{ mpm}$ とし、めっき条件は浴温 485°C 、めっき浴への鋼板浸漬温度 490°C で浸漬時間は実施例、比較例ともに全て $1 \sim 3$ 秒の範囲である。目付量制御はガスワイピング法で行い、合金化処理は高周波誘導型の電気式合金化炉とガスバーナー型のガス燃焼式合金化炉とを併設した設備を使用して板温 500°C で10秒間実施した。

【0033】一方、ラインの後方出側において、電気めっき法による上層めっきを行った。通常の硫酸浴を使用し、めっき浴中のZn/Feイオン比と電流密度により、上層めっき組成と目付量を制御した。なお上層めっきを施さない場合は、上層めっきタンクを水張りして通板し、次いで熱風乾燥した。表1の実施例と比較例においてめっき層の結晶構造とプレス成形性を比較すると、本発明により Γ 相と δ 相の成長が制御され、プレス成形性に優れた亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られることがわかる。

【0034】又、Mg、Ca、Ceのいづれか1種を添加した実施例10~36においては、目付量がMg、Ca、Ce無添加の場合とほぼ同等でも耐食性が更に優れている。

【0035】

【表1】

	合 金 化 塔 融 め つ き 層								目付量 (g/m ²)	結 晶 構 造		
	め つ き 層 組 成 (%)									Γ相	ξ相	
	F e	A l	M g	C a	C e	B	L a	Z n				
実施例 1	7.5	0.14	—	—	—	0.001	—	残	7.0	0.1 μ	0.3 μ	
2	9.8	0.22	—	—	—	0.020	—	"	6.0	0.5	なし	
3	15.8	0.82	—	—	—	0.010	—	"	2.3	0.8	"	
4	10.1	0.19	—	—	—	—	0.100	"	6.0	0.6	"	
5	9.1	0.15	—	—	—	—	0.200	"	6.2	0.5	"	
6	11.2	0.15	—	—	—	—	0.500	"	6.3	0.7	"	
7	10.5	0.35	—	—	—	0.015	0.010	"	6.1	0.6	"	
8	12.5	0.25	—	—	—	0.022	0.005	"	6.0	0.8	"	
9	8.5	0.38	—	—	—	0.011	0.300	"	3.5	0.4	"	
10	9.8	0.21	0.01	—	—	0.040	—	"	6.1	0.7	"	
11	9.5	0.18	0.12	—	—	0.010	—	"	6.5	0.6	"	
12	10.1	0.19	0.95	—	—	0.002	—	"	6.3	0.7	"	
13	10.2	0.22	0.01	—	—	—	0.42	"	6.0	0.7	"	
14	9.5	0.21	0.22	—	—	—	0.12	"	5.8	0.5	"	
15	7.8	0.21	0.80	—	—	—	0.004	"	5.7	0.1	0.2	
16	8.5	0.22	0.02	—	—	0.003	0.480	"	6.0	0.3	0.1	
17	10.1	0.24	0.35	—	—	0.025	0.110	"	6.2	0.3	なし	
18	11.5	0.19	0.65	—	—	0.045	0.005	"	6.5	0.6	"	
19	10.5	0.32	—	0.004	—	0.042	—	"	5.8	0.6	"	
20	11.1	0.18	—	0.110	—	0.021	—	"	6.2	0.5	"	
21	9.8	0.21	—	0.480	—	0.008	—	"	6.8	0.1	0.2	
22	10.5	0.24	—	0.410	—	—	0.005	"	5.0	0.3	なし	
23	9.8	0.24	—	0.048	—	—	0.052	"	5.5	0.3	"	
24	9.5	0.25	—	0.007	—	—	0.420	"	5.2	0.4	"	
25	11.5	0.22	—	0.020	—	0.021	0.005	"	5.8	0.7	"	
26	11.1	0.17	—	0.080	—	0.007	0.015	"	6.5	0.5	"	
27	9.5	0.11	—	0.250	—	0.030	0.021	"	7.5	0.1	0.3	
28	7.3	0.42	—	—	0.005	0.090	—	"	4.5	0.5	0.4	
29	10.8	0.11	—	—	0.050	0.040	—	"	6.0	0.6	なし	
30	11.1	0.18	—	—	0.100	0.004	—	"	5.9	0.7	"	
31	7.8	0.24	—	—	0.008	—	0.310	"	6.1	0.1	0.2	
32	10.5	0.21	—	—	0.021	—	0.150	"	6.2	0.5	なし	
33	11.5	0.19	—	—	0.120	—	0.005	"	5.9	0.7	"	
34	10.8	0.25	—	—	0.004	0.025	0.100	"	6.0	0.8	"	
35	11.1	0.15	—	—	0.012	0.011	0.050	"	5.9	0.5	"	
36	10.5	0.04	—	—	0.350	0.004	0.310	"	6.5	0.4	"	
37	9.8	0.25	0.45	—	—	—	0.050	"	6.3	0.5	0.2	
38	10.1	0.22	—	0.210	—	0.005	—	"	5.9	0.6	0.1	
39	10.5	0.21	—	—	0.180	0.012	0.021	"	7.5	0.7	なし	
比較例 1	8.2	0.18	—	—	—	—	—	"	7.5	0.4	0.6	
2	9.9	0.21	0.05	—	—	—	—	"	6.5	1.0	0.1	
3	12.5	0.41	0.42	—	—	—	—	"	6.5	1.3	なし	

【0036】

40 【表2】

BEST AVAILABLE COPY

11

(表1のつづき)

	上層			プレス成形性		耐食性 塩水噴霧 試験 (hr)
	目付量 (g/m ²)	F e (%)	Z n (%)	摺動性 評点	耐剥離性 評点	
実施例1	なし	-	-	2	2	300
2	"	-	-	1	1	280
3	"	-	-	1	1	180
4	"	-	-	1	2	280
5	"	-	-	2	1	280
6	"	-	-	1	2	290
7	"	-	-	1	1	300
8	"	-	-	1	2	290
9	"	-	-	1	1	200
10	"	-	-	1	2	440
11	"	-	-	1	2	840
12	"	-	-	2	2	1800
13	"	-	-	2	2	450
14	"	-	-	1	1	1000
15	"	-	-	2	1	1650
16	"	-	-	2	1	500
17	"	-	-	1	1	1200
18	"	-	-	1	2	1550
19	"	-	-	1	1	370
20	"	-	-	1	1	650
21	"	-	-	2	1	1050
22	"	-	-	1	1	890
23	"	-	-	1	1	490
24	"	-	-	1	1	340
25	"	-	-	1	2	420
26	"	-	-	1	1	600
27	"	-	-	2	2	830
28	"	-	-	2	2	320
29	"	-	-	1	2	500
30	"	-	-	1	2	600
31	"	-	-	1	1	400
32	"	-	-	1	1	500
33	"	-	-	1	2	620
34	"	-	-	1	1	370
35	"	-	-	1	1	400
36	"	-	-	1	1	900
37	5.2	8.5	1.5	1	1	1350
38	4.3	6.5	3.5	1	1	740
39	3.7	8.0	2.0	1	2	780
比較例1	なし	-	-	5	4	320
2	"	-	-	2	4	620
3	"	-	-	3	5	1200

【0037】注：

1. めっき層組成は、試料面積20cm²を採取し、裏面をテープシール後、5%塩酸でめっき層を溶解し、溶液を原子吸光法またはアルゴンプラズマ分光法により分析した。

2. めっき層の目付量は、上記5%塩酸で溶解し、溶解前後での重量変化から算出した。

【0038】3. δ相厚は、電解剥離法によりδ₁相の電解開始電位までのクーロン量から皮膜量(g/m²)を算出して求めた(比重を7.23)。

電解条件 電解液：塩化アンモニウム150g/l 液温：室温、電流密度：4mA/cm²、対極：Pt板、参照電極：塩化銀電極、電解面積：1cm²

4. 「相厚測定は、めっき板を30度傾斜研磨後(厚さ方向に2倍拡大)、0.05%ナイタールでエッティング後、光学顕微鏡写真撮影し拡大鏡で素地界面の黒い帯状の層厚の平均値を求めた。

【0039】5. 摺動性は、L字型引っ張り法による角ビード試験により評価。押さえ荷重を変化させ、板が破断する限界の押さえ荷重の大小を比較して摺動性を評価

50

した。すなわち、板破断時の限界押さえ荷重が高いほど摺動性が良好として、5点法で相対評価した。

潤滑油：通常の亜鉛めっき用防錆油（ 2 g/m^2 ）、引っ張り速度： 500 mm/min 、板幅 17 mm 、摺動長 250 mm

5段階評価（良好）： $1 - 2 - 3 - 4 - 5$ （劣）

6. 耐剥離性は、上記摺動性試験が終わった後、めっき層表面をテープテストし、テープへのめっき層の付着状態（黒化度）を目視により相対評価した。同一押さえ荷重毎にめっき層の剥離状況を比較しながら、めっき層の耐剥離性を5点法で相対評価した。

【0040】

5段階評価（良好）： $1 - 2 - 3 - 4 - 5$ （劣）

7. 耐食性は、塩水噴霧試験（5%NaCl, 35°C ）を実施し、地鉄による赤錆が面積率で50%発生するまでの時間（hr）で評価した。（但し、試験片サイズ：鋼板厚 $\times 75 \times 150 \text{ mm}$ 、裏面および端面をテープシール）

【0041】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明のめっき鋼板は、プレス成形性に優れており、溶融亜鉛めっき鋼板の用途を拡大し、その工業的な効果は大きい。